

令和 5 年 5 月 11 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01715

研究課題名(和文)アモルファス窒化炭素における光誘起変形現象の解明

研究課題名(英文)Study of photoinduced deformation in amorphous carbon nitride

研究代表者

青野 祐美 (Aono, Masami)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：80531988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,500,000円

研究成果の概要(和文)：スパッタ法で作製したある種のアモルファス窒化炭素薄膜において、可視光の照射中のみ一時的な体積変化が生じる光誘起変形現象が見られる。この薄膜は、光エネルギーを直接力学的エネルギーに変換できることから、光駆動デバイスへの応用が期待できる。しかしながら、アモルファス窒化炭素薄膜の光誘起変形機構はほとんどわかっていない。そこで本研究では、アモルファス窒化炭素薄膜の光誘起変形機構解明を目的とし、X線光電子分光(XPS)法、X線発光分光(SXES)法、赤外分光(FT-IR)法等による化学結合状態解析を実施し、光誘起変形に寄与する化学結合状態の特定を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アモルファス窒化炭素薄膜の光誘起変形において、炭素-炭素結合がその起源であり、窒素を添加することでより大きな変形が生じることが明らかとなった。これらの知見をもとに、炭素-窒素結合の多いアモルファス窒化炭素薄膜を作製することで、今後、アモルファス窒化炭素薄膜を用いたスイッチやアクチュエータなどの光駆動デバイス開発が期待できる。特に、アモルファス窒化炭素薄膜は、簡便かつ大面積化が可能な方法で作製できることから、電気を一切用いずに光量に応じて開閉するブラインドなど、大型デバイスへの応用も期待できる。

研究成果の概要(英文)：Amorphous carbon nitride thin films prepared through RF magnetron sputtering have a unique characteristic for visible light irradiation called photoinduced deformation. This films deposited on a flexible substrate move during irradiation of a visible light. In order to reveal the mechanisms of photoinduced deformation of amorphous carbon nitride films, chemical bonding structure of the films under visible light was obtained using several spectroscopic methods such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), soft X-ray emission spectroscopy (SXES), and Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) at synchrotron facility.

研究分野：薄膜工学

キーワード：光エネルギー変換 アモルファス カーボン 薄膜 窒化物 スパッタ法

1. 研究開始当初の背景

グラファイトと窒素ガスからスパッタ法で作られるアモルファス窒化炭素 (a-CN_x) 薄膜に可視光を照射すると、図1に示すように、一時的に形状が変化する「光誘起変形」を光電効果測定中に偶然発見した。

a-CN_x 薄膜は茶褐色をしており、可視光を吸収する。吸収した光エネルギーの一部は熱に変換される。そのため、a-CN_x 薄膜の光誘起変形は、a-CN_x 薄膜が可視光を吸収した結果生じた熱と、a-CN_x 薄膜と基板との熱膨張係数差から図1のような挙動が見られるのではないかとこの現象を発見した当初は考えた。

しかしながら、その後、基板の有無に関わらず変形することがわかり、熱膨張係数差が光誘起変形の原因である可能性は小さいことが明らかとなった。

また、同じ炭素と窒素から成る有機化合物のアゾベンゼンでも可視光による分子サイズの変化(光異性化)は見られるが、a-CN_x 薄膜の場合は、アモルファスであり、可視光の照射を止めると即時に元の形状に戻る点、変形が生じる可視光のどの波長でも生じる点で、アゾベンゼンの光異性化とは異なるメカニズムで光誘起変形が生じていると考えられる。

その一方で、光誘起変形量が最大となる励起光波長が炭素と窒素の二重結合に由来する光学バンドギャップ 2.7 eV¹⁾に近いことから、光誘起変形が可視光照射による化学結合状態の一時的な変化という点では光異性化に類似した現象である可能性は高い。

しかしながら、a-CN_x 薄膜は、軽元素である炭素と窒素から成るアモルファスであり、複雑な化学結合状態を持つ。また、薄膜中に窒素が添加されると、炭素は sp³ 結合を取りやすくなることが知られており、炭素の sp²/sp³ 結合比と窒素含有量を独立に制御できないという問題もある。そのため、光誘起変形に寄与する化学結合状態を一義的に決めることは難しい。

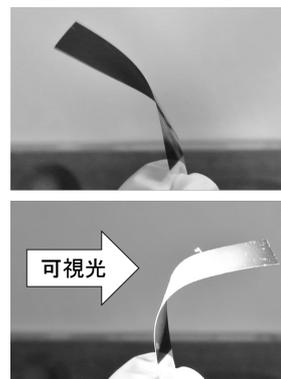


図1. ポリマーフィルム上に製膜した a-CN_x 薄膜の光誘起変形の様子

2. 研究の目的

a-CN_x 薄膜の光誘起変形の起源を解明することが本研究の目的である。a-CN_x 薄膜は、光エネルギーを直接力学的エネルギーに変換できることから、光駆動デバイスの実現に有用な材料であり、光誘起変形量と化学結合状態との関係を明らかにすることで、光駆動デバイスの開発へとつながる知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

反応性高周波マグネトロンスパッタ法を用いて、a-CN_x 薄膜を作製した。原料には、グラファイト(純度 99.995%)と窒素ガス(純度 99.99995%)を使用した。高周波電力、ガス流量、プロセス圧力を一定とし、基板温度の異なる3種類の a-CN_x 薄膜を作製した。基板温度を変数としたのは、異なる化学結合状態の試料を得るためである。さらに、炭素と窒素だけではなく、炭素と炭素の化学結合状態と光誘起変形量との関係を調べるため、スパッタガスにアルゴンガスを用いて、a-CN_x 薄膜と同条件でアモルファス炭素 (a-C) 薄膜を作製した。

(2) 分析方法

化学結合状態は、X線光電子分光(XPS)法、軟X線発光分光(SXES)法、フーリエ変換赤外分光(IR)法、X線吸収端微細構造(NEXAFS)解析、ラマン散乱分光(RS)法等の分光学的手法を用い分析した。SXES、FT-IR、NEXAFSにおいては可視光照射下(明状態)と暗状態の2つの条件でスペクトルを測定し、暗状態と明状態の差分から光誘起変形に寄与する化学結合状態の特定を試みた。可視光照射が難しいRSおよびXPSについては、化学結合状態の異なる3種類の薄膜を用いて、光誘起変形量とスペクトルを比較することで、化学結合状態の特定を試みた。なお、明状態でのスペクトル測定に用いた励起光源は、装置ごとに異なり、SXESにおいては波長 514 nm のレーザー光、IRは波長 532 nm のレーザー光、NEXAFSはキセノンランプからの白色光である。また、照射光強度も異なる。

光誘起変形量は、幅 2 mm、長さ 20 mm または 30 mm、厚さ 0.05 mm のシリコン基板上に a-CN_x 薄膜または a-C 薄膜を作製した短冊形試料の一端を固定し、短冊のもう一方の端に照射した

レーザー光の反射位置から見積もった。励起光源には 150 W のキセノンランプを用い、白色光を照射した。

4. 研究成果

(1) 炭素-炭素結合の影響

炭素-炭素結合が光誘起変形に及ぼす影響について、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜と同じ装置を用いて作製した窒素を含まない $a\text{-C}$ 薄膜 (XPS 測定による組成比 $C/N < 0.01$) を用いて、光誘起変形量と化学結合状態との関係を調べた。

その結果、同じ温度で作製した $a\text{-CN}_x$ 薄膜と比較すると、 $a\text{-C}$ 薄膜の光誘起変形量は半分以下であるが、炭素-炭素結合だけでも光誘起変形が生じることが明らかになった。グラファイトやダイヤモンドといった結晶性炭素では、可視光照射による体積変化の報告はなく、本研究において、初めて炭素のみの固体で光誘起変形が確認された。このことから、無機炭素系薄膜の光誘起変形では、多くの空孔を有するアモルファス構造である点が重要であると思われる。

RS 法、XPS 法を用いて化学結合状態を分析した結果、光誘起変形がほとんど観測されない $a\text{-C}$ 薄膜では、 $sp^2\text{C}-\text{C}$ 結合の割合、特に六員環構造を有するグラファイトライクなアモルファス構造をしていることが明らかとなった。

また、 $a\text{-C}$ 薄膜と $a\text{-CN}_x$ 薄膜の光誘起変形量差から、炭素のアモルファスネットワーク中に窒素が存在することで、光誘起変形量が増加すること、特に $sp^2\text{C}-\text{N}$ の寄与が高いことがわかった。

(2) 化学結合状態の不均一性について

SXES 法を用いた薄膜表面のマッピング測定を行ったところ、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜、 $a\text{-C}$ 薄膜のいずれにおいても、化学結合状態は均一ではなく、 $sp^2\text{C}-\text{C}$ 結合の割合が周囲に比べ高い箇所が見られた。その範囲は、直径数 μm 程度であり、従来から報告のあるラマン散乱スペクトルから見積もられるグラファイトクラスターサイズの数 nm とは大きく異なることがわかった。

SPring-8 の BL43IR において、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜に対して IR スペクトルのマッピング測定を行なったところ、図 2 に示すように、前述の SXES スペクトルの結果に近い数 μm ~ 数十 μm の範囲で、IR スペクトルの強度が強い部分 (領域 A) と弱い部分 (領域 B) が観測された。なお、観測した IR スペクトルの範囲は炭素と窒素の化学結合状態に由来するピークが見られる $1100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ であり、複数のピークが重なり合っているため、化学結合状態の詳細な分析までには至っていない。

基板温度の異なる 3 種類の $a\text{-CN}_x$ 薄膜で同様の実験を行ったが、いずれの試料においてもこの不均一性はみられた。

これら IR と SXES の結果から、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜も $a\text{-C}$ 薄膜も、従来から考えられていたより大きなスケールの化学結合状態の不均一性を内包していることが明らかとなった。

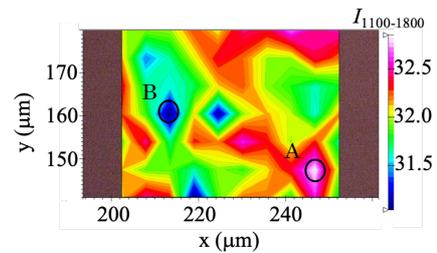


図 2. $a\text{-CN}_x$ 薄膜の波数 $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ における FT-IR スペクトル強度の面内分布²⁾

(3) 可視光照射による一時的な化学結合状態変化

光誘起変形は可視光照射中にのみ生じることから、可視光照射時 (明状態) と未照射時 (暗状態) における試料の化学結合状態を各種の分光学的手法を用いて分析し、比較を行った。

図 3 は、大きな光誘起変形が生じる $a\text{-CN}_x$ 薄膜について、暗状態と明状態で測定した SXES スペクトルを比較したものである。明状態と暗状態のスペクトル強度を $sp^2\text{C}-\sigma$ の高さで規格化すると、可視光が照射されることで、わずかに $sp^3\text{C}-\sigma$ に由来するピークの強度が減少していることがわかる。

SPring-8 (BL43IR) での IR スペクトル測定でも同様に、光誘起変形が大きい $a\text{-CN}_x$ 薄膜における $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ の IR スペクトル強度が明状態において強くなることがわかった。特に $\text{C}=\text{N}$ に由来するピークが存在する $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 付近で強度

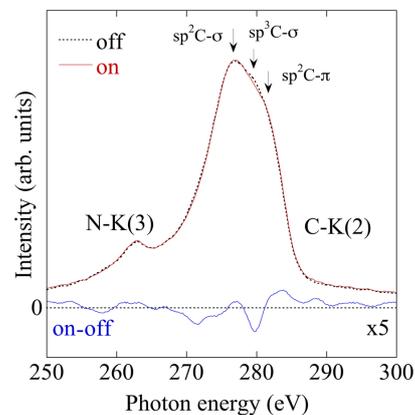


図 3. 明状態 (on) と暗状態 (off) での $a\text{-CN}_x$ 薄膜の SXES スペクトル³⁾

の変化が顕著に見られた。一方、光誘起変形がほとんど生じない a-CN_x 薄膜においては、明状態のスペクトル強度が暗状態のスペクトル強度より弱くなるという結果が得られた。しかしながら、強度が弱くなる波数は 1400-1500 cm⁻¹ であり、光誘起変形が大きい試料の場合とは異なる化学結合状態が波長 532 nm の光に応答した。

光誘起変形量が大きい試料の NEXAFS 測定を行ったところ、SXES や IR と同じく暗状態と明状態で異なる強度のスペクトルが得られた。NEXAFS においても複数のピークが近接して観測されるが、ほとんどのピークの強度が明状態において大きくなることが確かめられた。このことは、アゾベンゼンの光異性化のように、ある特定の化学結合だけが可視光に応答するのではなく、複数の化学結合が光誘起変形に寄与していることを示しており、a-CN_x 薄膜では特定の波長の光ではなく、ほぼ可視光の全波長で変形が生じる原因であると考えられる。

【引用文献】

- 1) J. Zhang, Y. Li, P. Zhu, D. Huang, S. Wu, Q. Cui, and G. Zou: *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 385.
- 2) 青野祐美, 岸村浩明, *SPring-8/SACLA 利用研究成果集*, 8 (2020) 329-332.
- 3) M. Aono, *et al.*, *Sci. Rep.* 8 (2018) 15066.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masami Aono, Hisashi Miyazaki, Nobuaki Kitazawa, Yohei Sato, Masami Terauchi	4. 巻 108
2. 論文標題 Photoinduced deformation of a-C thin films prepared by RF magnetron sputtering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 107844-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.diamond.2020.107844	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 青野祐美, 岸村浩明	4. 巻 8
2. 論文標題 高輝度赤外光を用いた可視光照射下における アモルファス窒化炭素薄膜の化学結合状態解析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA利用研究成果集	6. 最初と最後の頁 329-332
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18957/rr.8.2.329	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 青野祐美, 原田人萌, 寺内正己	4. 巻 133
2. 論文標題 可視光-運動エネルギー変換能を有するアモルファス窒化炭素薄膜	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 NEW DIAMOND	6. 最初と最後の頁 30-33
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aono Masami, Harata Tomo, Kitazawa Nobuaki, Abe Hiroshi, Ishii Shingo, Sato Yohei, Terauchi Masami	4. 巻 8
2. 論文標題 Non-uniform Excitation States in Photoinduced Deformation of Amorphous Carbon Nitride Films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-018-33364-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Aono Masami, Kishimura Hiroaki	4. 巻 568
2. 論文標題 Visible light irradiation effects on chemical bonding structure of amorphous carbon nitride thin films using synchrotron radiation infrared rays	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 120963
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120963	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 青野祐美
2. 発表標題 アモルファス炭素薄膜の光誘起変形に及ぼす窒素添加効果
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青野祐美, 鈴木健太, 北沢 信章, 佐藤 庸平, 寺内 正己
2. 発表標題 アモルファス炭素 (a-C) 薄膜の光誘起変形
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青野祐美
2. 発表標題 可逆性光誘起変形を示すアモルファス窒化炭素薄膜の発見
3. 学会等名 第3回次世代スマート・マテリアルの創製と応用展開に関する研究会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青野祐美, 宮崎尚, 春日貴章, 能木雅也
2. 発表標題 スパッタ法で作製したアモルファス炭素薄膜およびアモルファス窒化炭素薄膜の熱膨張係数評価
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青野祐美, 原田人萌, 北沢信章
2. 発表標題 アモルファス窒化炭素薄膜の光誘起変形における光熱効果の影響
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青野祐美, 岸村浩明, 石井信伍, 佐藤庸平, 寺内正己
2. 発表標題 軟X線発光分光および高輝度赤外分光を用いたアモルファス窒化炭素薄膜の化学結合状態評価
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下野眞裕, 佐藤庸平, 寺内正己, 青野祐美
2. 発表標題 光誘起変形能を有するアモルファス炭素系薄膜のSXESスペクトル解析
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masami Aono, Masahiro Shimono, Hiroaki Kishimura, Yohei K. Sato, Masami Terauchi
2. 発表標題 Chemical state mapping of amorphous carbon and amorphous carbon nitride thin films via soft X-ray and synchrotron radiation infrared rays
3. 学会等名 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下野眞裕, 青野祐美, 神田一浩
2. 発表標題 光誘起変形能を有するアモルファス窒化炭素薄膜の NEXAFS スペクトル解析
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masami Aono
2. 発表標題 Cluster structure in amorphous carbon related films
3. 学会等名 International Materials Research Congress 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Eds. Satoru Kaneko, Masami Aono, Alina Pruna, Musa Can, Paolo Mele, Mehmet Ertugrul, Tamio Endo	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 391
3. 書名 Carbon Related Materials	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	北沢 信章 (Kitazawa Nobuaki) (60272697)	防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・電気情報学群・教授 (82723)	削除：2019年1月22日

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	岸村 浩明 (Kishimura Hiroaki) (40535332)		
連携研究者	寺内 正己 (Terauchi Masami) (30192652)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	
連携研究者	佐藤 庸平 (Sato Yohei) (70455856)	東北大学・多元物質科学研究所・准教授 (11301)	
連携研究者	宮崎 尚 (Miyazaki Hisashi) (30531991)	防衛大学校・電気情報学群・助教 (82723)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関